

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**LIGHT-EMITTING ELEMENT AND ITS MANUFACTURE**

Patent Number: JP6029574  
Publication date: 1994-02-04  
Inventor(s): ENDO HIROSHI; others: 03  
Applicant(s): ASAHI CHEM IND CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP6029574  
Application Number: JP19930048243 19930309  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01L33/00; H01L21/86  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:**To obtain a light-emitting layer composed of gallium nitride semiconductor thin-film by providing a light-emitting layer composed of at least one single-crystal gallium nitride semiconductor on a gallium nitride semiconductor layer oriented in the direction of c-axis and also providing an electrode in a desired part.

**CONSTITUTION:**In a sapphire R-face substrate, the R-face of a single-crystal sapphire is polished with the accuracy of + or -0.8 degree and less. A gallium nitride semiconductor layer oriented in the direction of c-axis is a gallium nitride semiconductor containing a group III element such as Ga simple substance. Many doping 12n-type carriers are generated in the gallium nitride semiconductor layer oriented in the direction of c-axis so that a resistance is made small. The c-axis oriented gallium nitride semiconductor layer reduces the miss-match of the lattice constant of the sapphire R-face substrate and gallium nitride and further forms a lattice-matching face for the single-crystal gallium nitride semiconductor thin-film to grow. Thus, it is possible to obtain a blue light-emitting element.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開 号

特開平6-29574

(43)公開日 平成6年(1994)2月4日

(51)IntCl<sup>3</sup>

H01L 33/00  
21/86

識別記号

庁内整理番号

C 8834-4M

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全10頁)

(21)出願番号 特願平5-48243

(22)出願日 平成5年(1993)3月9日

(31)優先権主張番号 特願平4-51802

(32)優先日 平4(1992)3月10日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 遠藤 宏

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72)発明者 後藤 広将

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72)発明者 今井 秀秋

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 発光素子およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 発光素子として好適な窒化ガリウム系半導体積層構造を得ること。

【構成】 オフ角が0.8度以下のサファイアR面基板上に、軸配向した窒化ガリウム系半導体積層構造を設けた半導体発光素子。

【効果】 オフ角が0.8度以下のサファイア基板上に、表面が平坦で結晶性の良好な窒化ガリウム系半導体薄膜が積層した構造の半導体積層薄膜を得ることができる。可視光から紫外領域の発光素子として応用が可能であり、とくに青色発光素子として好適なものである。

R011564

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 オフ角0.8度以下のサファイアR面基板上に直接に形成されたc軸方向に配向した窒化ガリウム系半導体層を有し、かつn型の単結晶窒化ガリウム系半導体層とp型あるいはi型からなる単結晶窒化ガリウム系半導体層からなる発光層を少なくとも一つ有し、その発光層に電圧を印加するために所望の部位に電極を有することを特徴とする窒化ガリウム系半導体発光素子。

【請求項2】 MBE法において、窒素を含有するガス状化合物を供給するガスソースとIII族元素を供給する固体ソースを有する結晶成長装置を用い、サファイアR面を基板面として、窒素を含有するガス状化合物とIII族元素を供給することにより0.1~20オングストローム/secの成長速度でc軸に配向した窒化ガリウム系半導体薄膜を形成する工程、窒素を含有するガス状化合物とIII族元素を供給することによりn型の単結晶窒化ガリウム系半導体薄膜を形成する工程、窒素を含有するガス状化合物、III族元素およびp型ドーパントを供給することによりp型あるいはi型の単結晶窒化ガリウム系半導体薄膜を形成する工程を少なくとも含むことを特徴とする半導体発光素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特にディスプレイ、光通信やOA機器の光源等に最適な紫外域~青色発光ダイオードおよびレーザーダイオード等に用いることができる半導体発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 半導体素子は広い分野において表示素子や種々の光源として使用されている。しかし、紫外域~青色発光ダイオードは実用化されておらず、特に3原色を必要とするディスプレイ用として開発が急がれている。レーザーダイオードは光ディスクやコンパクトディスクの光源として、記録密度を10倍以上大きくすることができるということで期待されているもののまだ実用化されていない。紫外域~青色発光ダイオードおよびレーザーダイオードとしては、Ga<sub>2</sub>N、ZnSe、ZnSやSiCなどの化合物半導体を用いることが考えられている。

【0003】 しかし、一般的にこれらの広いバンドギャップを有する化合物半導体薄膜の作製は難しく、発光素子に使用可能な薄膜の製造方法はまだ確立されていない。例えば、青色発光素子として有望視されている窒化ガリウム(GaN)は、これまではサファイアC面上にMOCVD法、あるいはVPE法により成膜されている【ジャーナル オブ アプライド フィジクス (Journal of Applied Physics) 56 (1984) 2367-2368】が、良好な結晶を得るためには反応温度を高くする必要があり、製造が著しく困難であった。さらに、高温での成長であるため

2

窒素が不足し欠陥となり、キャリア密度が極めて大きくなるので良好な半導体特性がいまだ得られていない。したがって、それを克服するためにサファイアC面上に窒化アルミニウムのバッファ層を設け、その上に比較的膜厚の大きいGa<sub>2</sub>N薄膜を作製して半導体発光素子を作製している。

【0004】 また、低温成膜を実現する試みでは、供給する窒素ガスに電子シャワーを照射して活性化する方法が行われている【ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライド フィジクス (Jap. J. Appl. Phys.)、20、L545 (1981)】が、この方法によっても発光にいたる良質の膜質は得られていない。また、窒素の不足を起こさないように活性の高い窒素源を用いて成膜を行うことが試みられている。活性の高い窒素を得るためにプラズマを利用する方法が行われている【ジャーナル オブ バキュームサイエンス アンド テクノロジー (J. Vac. Sci. Technol.)、A7、701 (1989)】が成功していないのが現状である。

【0005】 本発明者らは、サファイアR面上に窒化ガリウム系半導体薄膜を成長させる検討を行ってきたが、まだ発光素子グレード高品質の窒化ガリウム系半導体薄膜を得ることはできなかった。【応用物理学第51回秋季年会発表S21000】この様に、発光素子を作製できる良質の窒化ガリウム系半導体薄膜からなる発光層を得ることは極めて困難であり、青色発光素子製作における大きな問題点であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、この問題点を解決して半導体発光素子として良好な特性を有する発光素子構造を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは前記問題点を解決するため鋭意研究を重ねた結果、c軸方向に配向した窒化ガリウム系半導体層上に少なくとも一つの単結晶窒化ガリウム系半導体からなる発光層、および所望の部位に電極を設けることにより優れた特性の半導体発光素子を得ることができるようになったものである。

【0008】 すなわち、本発明はオフ角0.8度以下のサファイアR面基板上に直接に形成されたc軸方向に配向した窒化ガリウム系半導体層を有し、かつn型の単結晶窒化ガリウム系半導体層とp型あるいはi型からなる単結晶窒化ガリウム系半導体層からなる発光層を少なくとも一つ有し、その発光層に電圧を印加するために所望の部位に電極を有することを特徴とする窒化ガリウム系半導体発光素子、およびMBE法において、窒素を含有するガス状化合物を供給するガスソースとIII族元素を供給する固体ソースを有する結晶成長装置を用い、サファイアR面を基板面として、窒素を含有するガス状化合物とIII族元素を供給することにより0.1~30

3

オングストローム/secの成長速度でc軸に配向した窒化ガリウム系半導体薄膜を形成する工程、窒素を含有するガス状化合物とIII族元素を供給することによりn型の単結晶窒化ガリウム系半導体薄膜を形成する工程、窒素を含有するガス状化合物、III族元素およびp型ドーパントを供給することによりp型あるいはi型の単結晶窒化ガリウム系半導体薄膜を形成する工程を少なくとも含むことを特徴とする半導体発光素子の製造方法である。

【0009】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。本発明におけるオフ角0.8度以下のサファイアR面基板とは、単結晶サファイア( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )のR面[1, -1, 0, 2]がプラスマイナス0.8度以下の精度で基板面となっている研磨表面のことである。このオフ角はCu-K $\alpha$ 線を用いるX線回折法によるX線ローッキングカーブから測定することができる。オフ角が0.8度以上になると平坦な表面を有する単結晶窒化ガリウム系半導体薄膜が得られなくなってしまう。したがって、オフ角は0.8度以下であることが必要であり、好ましくは0.5度以下さらに好ましくは0.3度以下である。さらに、RHEED(反射高速電子線回折装置)によりストリークパターンが観察できる基板表面であることが必要である。

【0010】本発明におけるc軸方向に配向した窒化ガリウム系半導体層とは、Ga単体からなる、あるいはGaを主としてAl、あるいはInから選ばれた少なくとも一種のIII族元素を含んでなる窒化ガリウム系半導体である。さらに、本発明においては、c軸方向に配向した窒化ガリウム系半導体層にドーピングすることによりn型キャリアを多く生成せしめて、抵抗を小さくすることも好ましいものとなる。ドーピングする元素としてはIII-V族化合物半導体に用いる通常のn型ドーパントを用いることができるが、とくにSi、Ge、C、Sn、S、Se、Te等が好ましいものである。

【0011】本発明においては、オフ角0.8度以下のサファイアR面基板上にc軸配向した窒化ガリウム系半導体薄膜を形成せしめるが、その膜厚は100~5000オングストロームとすることが好ましい。サファイアR面基板上に形成する窒化ガリウム系薄膜の厚さとしては、100オングストローム以下ではその上に単結晶窒化ガリウム系半導体薄膜を作製することができないし、5000オングストローム以上の膜厚になると窒化ガリウムの3次元成長が起るため表面平坦性が悪くなるという問題点がある。このc軸配向した窒化ガリウム系半導体層は該サファイアR面基板と窒化ガリウムの格子定数のミスマッチを緩和して、その上には単結晶窒化ガリウム系半導体薄膜が成長するための格子整合面を形成する役割をする。このc軸配向した窒化ガリウム系半導体層を発光素子の電極として使用する場合に、さらにシー

4

ト抵抗を低くする方法として該窒化ガリウム系半導体にn型のヘビードーピングを行うことも好ましいものとなる。窒化ガリウム系半導体はサファイアR面基板上にGa $\text{N}$ (1, 1, -2, 0)面が基板面に平行な状態でc軸配向して成長している。このことは電子線をサファイアR面基板面に対して1~2度の角度でしかもサファイアc軸のサファイアR面射影軸に垂直な方向から入射した場合、窒化ガリウムがc軸方向にそろった構造を示すストリークパターンが観察でき、一方、電子線をサファイアc軸のサファイアR面射影軸に平行な方向から入射した場合には、窒化ガリウムのa軸方向が配向せずにゆらいている構造を示す横に広がったラインパターンになることから確認することができる。

【0012】さらに、本発明によれば薄い膜厚で結晶性の良好な窒化ガリウム系半導体薄膜を得ることができる。発光素子作製用の薄膜作製時間が短くてすんだり、発光素子を作製するうえでドライエッチング法を使用することができる等の特長がある。窒化ガリウム系半導体発光素子全体の膜厚としては3 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに2 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、1 $\mu\text{m}$ 以下にすることはより好ましいものとなる。

【0013】本発明の発光素子における発光層は、n型、p型あるいはi型からなる単結晶窒化ガリウム系半導体からなり、たとえばn/i、n/p、n/i/p、n $^+$ /n/p、n $^+$ /n/i、n/p/p $^+$ 等のような構造を有し、さらにそれぞれの層は組成の異なる単結晶窒化ガリウム系半導体薄膜を用いることも可能である。また、単結晶窒化ガリウム系半導体からなる量子井戸構造を形成せしめて、発光効率を高めたり、発光波長を制御することも可能である。本発明でいう窒化ガリウム系半導体薄膜とは、Al、GaあるいはInから選ばれた少なくとも一種のIII族元素からなり、必要に応じて混晶を用いることができる。本発明における発光層が結晶が極めてよいことはRHEEDパターンにおいて、窒化ガリウムのa軸方向から電子線を入射してもc軸方向から入射してもストリークパターンとなることから確認することができる。

【0014】本発明において、c軸配向した窒化ガリウム系半導体層(c軸Ga $\text{N}$ )の上に形成される発光層を有する発光素子構造の例としては、図3に示すc軸Ga $\text{N}/\text{n-GaN}/\text{i-GaN}$ 、図6に示すc軸Ga $\text{N}/\text{n-GaN}/\text{p-Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 、図7に示すc軸Ga $\text{N}/\text{n-GaN}/\text{p-GaN}/\text{n-Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/\text{p-Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 、図9に示すc軸Ga $\text{N}/\text{n-Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/\text{p-Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/\text{p-Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/\text{p-Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ ( $x \geq y$ )、図10に示すc軸Ga $\text{N}/\text{n-Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/\text{n-Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/\text{p-Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/\text{p-Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ ( $x \leq y$ )のような構造の他に、c軸Ga $\text{N}/\text{n-Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/\text{n-Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/\text{n-Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/\text{p-Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/\text{p-Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ ( $x \leq$

【0016】つぎに本発明の窒化ガリウム半導体発光素子の製造方法について説明する。本発明におけるMBE法において、窒素を含有するガス状化合物を供給するガスソースとIII族元素を供給する固体ソースを有する結晶成長装置を用い、サファイアR面を基板面として、窒素を含有するガス状化合物とIII族元素を供給する 50

【0018】本発明において、窒化ガリウム系半導体薄膜の成長速度は0.1～20オングストローム/secであることが必要となる。成長速度が0.1オングストローム/sec未満では、成長雰囲気からの膜への汚染が大きくなるので良質な窒化ガリウム系半導体薄膜が作製できなくなるし、20オングストローム/secを越えると島状成長となるため良質な窒化ガリウム系半導体

7

薄膜を得ることができなくなる。

【0019】本発明の固体ソースとは、III族元素としてはIII族元素の金属の単体や合金、あるいは金属塩を用いることができる。III族元素とは、Al、Ga、Inから選ばれる少なくとも一種の元素のことである。また、本発明の窒化ガリウム系半導体薄膜を作製するときに不純物をドーピングして、キャリア密度制御、p型、i型あるいはn型の導電型制御を行うこともできる。p型またはi型の窒化ガリウム系半導体薄膜を得るためにドーピングする不純物の例としてはMg、Ca、Sr、Zn、Be、Cd、HgやLi等があり、n型窒化ガリウム系半導体薄膜を得るためにドーピングする不純物としてはSi、Ge、C、Sn、S、Se、Te等がある。これらのドーパントの種類とドーピング量を変えることによってキャリアの種類やキャリア密度を変えることができる。この場合、膜厚の方向によりドーピングする濃度を変えたり、特定の層のみにドーピングするδドーピングの方法を用いることもできる。さらに、ドーピング時に電子線や紫外線を照射して導電型の制御を促進することも可能である。

【0020】本発明におけるMBE法による窒化ガリウム系半導体薄膜を作製する上で、III族元素と窒素を含有する化合物を同時に基板面に供給したり、III族元素と窒素を含有する化合物を交互に基板面に供給したり、あるいは該薄膜成長時に成長中断して該薄膜の結晶化を促進したりする方法を行うこともできる。とくに、RHEEDパターンを観察してストリークが見えることを確認しながら膜成長を行うことは好ましいものである。

【0021】以下、一例としてアンモニアを使用するMBE法により作製された窒化ガリウム系半導体積層構造を用いた窒化ガリウム系半導体発光素子の製造方法について説明するが、とくにこれに限定されるものではない。装置としては、図1に示すような真空容器1内に、蒸発用ルツボ(クヌードセンセル)2、3、4および5、ガスセル6、基板加熱ホルダー7を備えた結晶成長装置を使用した。

【0022】蒸発用ルツボ2にはGa金属を入れ、基板面において $10^{10} \sim 10^{12} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ になる温度に加熱した。アンモニアの導入にはガスセル6を用い、基板8に直接吹き付けるようにした。導入量は基板表面において $10^{18} \sim 10^{20} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ になるように供給した。蒸発用ルツボ3にはIn、Al、As、Sb等を入れ、所定の組成の混晶系の化合物半導体になるように温度および時間を制御して成膜を行なう。蒸発用ルツボ4にはMg、Ca、Sr、Zn、Be、Cd、HgやLi等を、蒸発用ルツボ5にはSi、Ge、C、Sn、S、Se、Te等を入れ、所定の供給量になるように温度および供給時間を制御することによりドーピングを行なう。

8

【0023】基板8としては、オフ角が0.8度以下のサファイアR面を用い、200~900℃に加熱した。まず、基板8を真空容器1内で900℃で加熱した後、所定の成長温度に設定し、蒸発ルツボ5から所定量のn型ドーパントを供給しながら0.1~20オングストローム/secの成長速度で100~5000オングストロームの厚みのc軸配向した窒化ガリウム系半導体層を作製する。このc軸配向した窒化ガリウム系半導体層には蒸発ルツボ5を用いてn型ドーピングして導電性を上げることもできる。さらに、該c軸配向した窒化ガリウム系半導体層の上に0.1~5オングストローム/secの成長速度で0.05~2μmの厚みのn型単結晶窒化ガリウム系半導体層を作製した。続いて、該n型単結晶窒化ガリウム系半導体層の上にGaのシャッターと同時に蒸発ルツボ4のシャッターを開けて、100~10000オングストロームのp型あるいはi型となるドーパントをドーピングした窒化ガリウム系半導体層を形成し、窒化ガリウム系半導体積層構造を作製した。

【0024】ついで、該積層薄膜にリソグラフィプロセスを行うことにより、素子の形状を設定するとともに電流を注入するための電極を設ける。リソグラフィプロセスは通常のフォトリソ材料を用いるプロセスで行うことができ、エッチング法としてはドライエッチング法を行うことができる。ドライエッチング法としては、通常の方法を用いることができ、イオンミリング、ECRエッチング、反応性イオンエッチング、イオンビームアシストエッチング、集束イオンビームエッチングを用いることができる。とくに本発明においては窒化ガリウム系半導体積層薄膜の全体膜厚が小さいために、これらのドライエッチング法が効率的に適用できるのも特長の一つである。電流を注入するための電極としては、AlやInの金属、酸化スズ、酸化インジウム、酸化スズ-酸化インジウム、酸化亜鉛、縮退したZnSe等を用いることができ、これらの電極層はMBE法、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法やスパッタ法等により作製することができる。

【0025】この方法で得られた素子をダイシングソー等で切断し、ワイヤーボンダーにより金線を用いて配線を行い素子を作製した。この素子の電極に7Vの電圧を印加して15mAの電流を注入することにより、40mcdの青色発光が観測された。

【0026】

【実施例】以下、実施例によりさらに詳細に説明する。

【0027】

【実施例1】アンモニアを用いたMBE法により、窒化ガリウム系半導体発光素子を作製した例について説明する。図1に示すような真空容器1内に、蒸発用ルツボ2、3、4および5、ガスセル6、および基板加熱ホルダー7を備えた結晶成長装置を用いた。

【0028】蒸発用ルツボ2にはGa金属を入れて10

9

20℃に加熱し、蒸発用ルツボ4にはMg金属を入れて280℃に加熱し、蒸発用ルツボ5にはSiを入れて1100℃に加熱した。ガスとしてはアンモニアを使用し、ガスの導入には内部にアルミナファイバーを充填したガスセル6を使用し、370℃に加熱してガスを直接に基板8に吹き付けるようにして5cc/minの速度で供給した。

【0029】基板8としては、オフ角が0.5度のサファイアR面を使用する。真空容器内の圧力は、成膜時において $1 \times 10^{-6}$  Torrであった。まず、基板8を900℃で30分間加熱し、ついで750℃の温度に保持し成膜を行う。成膜はアンモニアをガスセル6から供給しながらGaのルツボのシャッターを開けて行い、

1.5オングストローム/secの成膜速度で膜厚2000オングストロームのc軸配向した窒化ガリウム半導体層を作製した。窒化ガリウム系半導体薄膜成長中(厚さ1000オングストローム)に加速電圧30kV、電流75μAにおいてRHEEDを観察した例を示す。図2にはそのRHEEDパターンを示したが、窒化ガリウムのa軸方向から電子線を入射するとストリークパターンが観察でき、c軸方向から入射すると横に広がったラインパターンとなることから窒化ガリウム系半導体薄膜がc軸配向していることを確認することができる。続いて、該c軸配向した窒化ガリウム半導体層の上に3000オングストロームの単結晶n型窒化ガリウム半導体層を作製し、さらにその上にGaのシャッターと同時にMgのシャッターを開けて、200オングストロームのMgをドーピングしたi型窒化ガリウム半導体層を形成することによって窒化ガリウム半導体積層構造を作製した。ついで、該積層薄膜にリソグラフィプロセスを行うことにより、電流を注入するための電極を設ける。リソグラフィプロセスは通常のフォトリソ材料を用いるプロセスで行うことができ、エッチング法として、イオンミリングを行うことにより、電流を注入する電極を形成するため窓を作製した。ついで、厚さ3000オングストロームのAl電極を真空蒸着法によって形成した。

【0030】この方法で得られた素子をダイシングソーで切断し、ワイヤーボンダーにより金線を用いて配線を行った。本発明の素子構造を図3に、ダイオード特性を測定した結果を図4に示す。この素子の電極に7Vの電圧を印加して15mAの電流を注入すると、40mcdの青色発光が観測された。発光スペクトルは図5に示す。

【0031】

【実施例2】アンモニアを用いたMBE法により、窒化ガリウム系半導体発光素子を作製した例について説明する。図1に示すような真空容器1内に、蒸発用ルツボ2、3、4および5、ガスセル6、および基板加熱ホルダー7を備えた結晶成長装置を用いた。

10

【0032】蒸発用ルツボ2にはGa金属を入れて1020℃に加熱し、蒸発用ルツボ3にはIn金属を入れて660℃に加熱し、蒸発用ルツボ4にはMg金属を入れて280℃に加熱し、蒸発用ルツボ5にはSiを入れて1100℃に加熱した。ガスとしてはアンモニアを使用し、ガスの導入には内部にアルミナファイバーを充填したガスセル6を使用し、370℃に加熱してガスを直接に基板8に吹き付けるようにして5cc/minの速度で供給した。

10 【0033】基板8としては、オフ角が0.5度のサファイアR面を使用する。真空容器内の圧力は、成膜時において $1 \times 10^{-6}$  Torrであった。まず、基板8を900℃で30分間加熱し、ついで750℃の温度に保持し成膜を行う。成膜はアンモニアをガスセル6から供給しながらGa、InおよびSiのルツボのシャッターを開けて行い、1.5オングストローム/secの成膜速度でGa-Nの組成で膜厚1500オングストロームのSiをドーピングしたc軸配向したn型窒化ガリウム系半導体層を作製した。窒化ガリウム系半導体薄膜成長中(厚さ1000オングストローム)に加速電圧30kV、電流75μAにおいてRHEEDを観察した結果、窒化ガリウムのa軸方向から電子線を入射するとストリークパターンが観測でき、c軸方向から入射すると横に広がったラインパターンとなることから窒化ガリウム系半導体薄膜がc軸配向していることを確認することができる。続いて、該窒化ガリウム系半導体層の上に5000オングストロームの厚さのn型単結晶窒化ガリウム半導体層を作製し、さらにその上にGaおよびInのシャッターと同時にMgのシャッターを開けて、300オングストロームのMgをドーピングしたGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N(x=0.12)の組成のp型窒化ガリウム系半導体層を形成することによって図6に示すような窒化ガリウム系半導体積層構造を作製した。

【0034】ついで、該積層薄膜にリソグラフィプロセスを行うことにより、電流を注入するための電極を設ける。リソグラフィプロセスは通常のフォトリソ材料を用いるプロセスで行うことができ、エッチング法として、イオンミリングを行うことにより、電流を注入する電極を形成するため窓を作製した。ついで、厚さ3000オングストロームのAl電極を真空蒸着法によって形成した。

【0035】この方法で得られた素子をダイシングソーで切断し、ワイヤーボンダーにより金線を用いて配線を行った。この素子の電極に10Vの電圧を印加して20mAの電流を注入すると、37mcdの緑色発光が観測された。

【0036】

【実施例3】アンモニアを用いたMBE法により、窒化ガリウム系半導体発光素子を作製した例について説明する。図1に示すような真空容器1内に、蒸発用ルツボ

50



## 11

2、3、4および5、ガスセル6、および基板加熱ホルダー7を備えた結晶成長装置を用いた。

【0037】 蒸発用ルツボ2にはGa金属を入れて1020℃に加熱し、蒸発用ルツボ4にはMg金属を入れて280℃に加熱し、蒸発用ルツボ5にはSiを入れて1100℃に加熱した。ガスとしてはアンモニアを使用し、ガスの導入には内部にアルミナファイバーを充填したガスセル6を使用し、370℃に加熱してガスを直接に基板8に吹き付けるようにして5cc/minの速度で供給した。

【0038】 基板8としては、オフ角が0.5度のサファイアR面を使用する。真空容器内の圧力は、成膜時において $1 \times 10^{-6}$  Torrであった。まず、基板8を900℃で30分間加熱し、ついで750℃の温度に保持し成膜を行う。成膜はアンモニアをガスセル6から供給しながらGaのルツボのシャッターを開けて行い、

1.0オングストローム/secの成膜速度で膜厚2000オングストロームのc軸配向した窒化ガリウム半導体層を作製した。窒化ガリウム系半導体薄膜成長中(厚さ1000オングストローム)に加速電圧30kV、電流75μAにおいてRHEEDを観察した結果、窒化ガリウムのa軸方向から電子線を入射するとストリークパターンが観測でき、c軸方向から入射すると横に広がったラインパターンとなることから窒化ガリウム系半導体薄膜がc軸配向していることを確認することができる。続いて、該c軸配向した窒化ガリウム半導体層の上に3000オングストロームの単結晶n型窒化ガリウム半導体層を作製し、さらにその上にGaのシャッターと同時にZnのシャッターを開けて、500オングストロームのZnをドーピングしたp型窒化ガリウム半導体層を形成することによって図7に示すような窒化ガリウム半導体積層構造を作製した。

【0039】 ついで、該積層薄膜にリソグラフィープロセスを行うことにより、電流を注入するための電極を設ける。リソグラフィープロセスは通常のフォトリソグラフィープロセスを用いるプロセスで行うことができ、エッチング法として、イオンミリングを行うことにより、電流を注入する電極を形成するための窓を作製した。ついで、厚さ3000オングストロームのAl-In電極を真空蒸着法によって形成した。

【0040】 この方法で得られた素子をダイシングソーで切断し、ワイヤーボンダーにより金線を用いて配線を行った。この素子の電極に9Vの電圧を印加して15mAの電流を注入すると、60mcdの青緑色発光が観測された。

【0041】

【実施例4】 アンモニアを用いたMBE法により、窒化ガリウム系半導体発光素子を作製した例について説明する。図1に示すような真空容器1内に、蒸発用ルツボ2、3、4および5、ガスセル6、および基板加熱ホル

## 12

ダー7を備えた結晶成長装置を用いた。

【0042】 蒸発用ルツボ2にはGa金属を入れて1020℃に加熱し、蒸発用ルツボ4にはMg金属を入れて280℃に加熱し、蒸発用ルツボ5にはSiを入れて1100℃に加熱した。ガスとしてはアンモニアを使用し、ガスの導入には内部にアルミナファイバーを充填したガスセル6を使用し、370℃に加熱してガスを直接に基板8に吹き付けるようにして5cc/minの速度で供給した。

10 【0043】 基板8としては、オフ角が0.5度のサファイアR面を使用する。真空容器内の圧力は、成膜時において $1 \times 10^{-6}$  Torrであった。まず、基板8を900℃で30分間加熱し、ついで750℃の温度に保持し成膜を行う。成膜はアンモニアをガスセル6から供給しながらGaおよびSiのルツボのシャッターを開けて行い、1.0オングストローム/secの成膜速度で膜厚4000オングストロームのc軸配向した窒化ガリウム半導体層を作製した。窒化ガリウム系半導体薄膜成長中(厚さ1000オングストローム)に加速電圧30kV、電流75μAにおいてRHEEDを観察した結果、窒化ガリウムのa軸方向から電子線を入射するとストリークパターンが観測でき、c軸方向から入射すると横に広がったラインパターンとなることから窒化ガリウム系半導体薄膜がc軸配向していることを確認することができる。続いて、該c軸配向した窒化ガリウム半導体層の上に2000オングストロームの単結晶n型窒化ガリウム半導体層を作製し、さらにその上にGaのシャッターと同時にZnのシャッターを開けて、1000オングストロームのZnをドーピングしたp型窒化ガリウム半導体層を形成することによって図7に示すような窒化ガリウム半導体積層構造を作製した。

30 【0044】 ついで、該積層薄膜にリソグラフィープロセスを行うことにより、電流を注入するための電極を設ける。リソグラフィープロセスは通常のフォトリソグラフィープロセスを用いるプロセスで行うことができ、エッチング法として、イオンミリングを行うことにより、電流を注入する電極を形成するための窓を作製した。ついで、厚さ3000オングストロームのAl-In電極を真空蒸着法によって形成した。

40 【0045】 この方法で得られた素子をダイシングソーで切断し、ワイヤーボンダーにより金線を用いて配線を行った。この素子の電極に9Vの電圧を印加して15mAの電流を注入すると、100mcdの青緑色発光が観測された。

【0046】

【実施例5】 アンモニアを用いたMBE法により、窒化ガリウム系半導体発光素子を作製した例について説明する。図1に示すような真空容器1内に、蒸発用ルツボ2、3、4および5、ガスセル6、および基板加熱ホルダー7を備えた結晶成長装置を用いた。

13

【0047】 蒸発用ルツボ2にはGa金属を入れて1020℃に加熱し、蒸発用ルツボ4にはMg金属を入れて280℃に加熱し、蒸発用ルツボ5にはSiを入れて1100℃に加熱した。ガスとしてはアンモニアを使用し、ガスの導入には内部にアルミナファイバーを充填したガスセル6を使用し、370℃に加熱してガスを直接に基板8に吹き付けるようにして5cc/minの速度で供給した。

【0048】 基板8としては、オフ角が0.5度のサファイアR面を使用する。真空容器内の圧力は、成膜時において $1 \times 10^{-6}$  Torrであった。まず、基板8を900℃で30分間加熱し、ついで750℃の温度に保持し成膜を行う。成膜はアンモニアをガスセル6から供給しながらGaおよびSiのルツボのシャッターを開けて行い、1.0オングストローム/secの成膜速度で膜厚4000オングストロームのc軸配向した窒化ガリウム半導体層を作製した。窒化ガリウム系半導体薄膜成長中(厚さ1000オングストローム)に加速電圧30kV、電流75μAにおいてRHEEDを観察した結果、窒化ガリウムのa軸方向から電子線を入射するとストリークパターンが観測でき、c軸方向から入射すると横に広がったラインパターンとなることから窒化ガリウム系半導体薄膜がc軸配向していることを確認することができる。続いて、該c軸配向した窒化ガリウム半導体層の上に1000オングストロームの単結晶n型窒化ガリウム半導体層を作製し、さらにその上にGaおよびInのシャッターと同時にZnのシャッターを開けて、1000オングストロームのZnをドーピングしたGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N (x=0.20)の組成のp型窒化ガリウム半導体層を形成し、さらにその上にGaのシャッターと同時にZnのシャッターを開けて1000オングストロームの単結晶p型窒化ガリウム半導体層を形成することによって図10に示すような窒化ガリウム系半導体積層構造を作製した。

【0049】 ついで、該積層薄膜にリソグラフィプロセスを行うことにより、電流を注入するための電極を設ける。リソグラフィプロセスは通常のフォトリソ材料を用いるプロセスで行うことができ、エッチング法として、イオンミリングを行うことによって、電流を注入する電極を形成するため窓を作製した。ついで、厚さ3000オングストロームのAl-In電極を真空蒸着法によって形成した。

【0050】 この方法で得られた素子をダイシングソーで切断し、ワイヤーボンダーにより金線を用いて配線を行った。77Kにおいてこの素子の電極にパルス上の電流を注入すると、注入電流密度200A/cm<sup>2</sup>以上に於いてレーザー発振が確認された。発光波長は430nmであった。

【0051】

【比較例】 実施例に於て、Ga蒸発用ルツボ2の温度を

14

1060℃としてアンモニアの導入量を20cc/minとし、25オングストローム/secの成長速度とした以外は同様の方法で窒化ガリウム系半導体薄膜を成長させた。窒化ガリウム系半導体薄膜成長中(厚さ1000オングストローム)に加速電圧30kV、電流75μAにおいてRHEED観察を行った。その結果、ランダムなスポットパターンが得られ、島状成長しているものと考えられた。

【0052】

【発明の効果】 本発明による窒化ガリウム系半導体発光素子は、サファイアR面基板上に1μm以下という窒化ガリウム系半導体の膜厚で電流注入により青色発光する素子を作製することができた。また、膜厚が小さいため発光素子を作製するプロセスが容易で信頼性の高いものになり、かつ光の取り出し効率を高くすることができるという特徴がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 薄膜作製に用いた結晶成長装置の概略図である。

【図2】 窒化ガリウム系半導体薄膜の結晶の構造を示すRHEEDパターン写真である。

【図3】 実施例1で作製したGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N発光素子の断面構造を示した図である。

【図4】 実施例1で作製したGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N発光素子のダイオード特性を示した図である。

【図5】 実施例1で作製したGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N発光素子の発光スペクトルを示した図である。

【図6】 実施例2で作製したGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N系発光素子の断面構造を示した図である。

【図7】 実施例3で作製したGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N発光素子の断面構造を示した図である。

【図8】 c軸Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N/n-GaN/p-GaN/n-Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N/p-Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Nからなる発光素子構造を示した図である。

【図9】 c軸Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N/n-Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N/p-Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N (x ≥ y) からなる発光素子構造を示した図である。

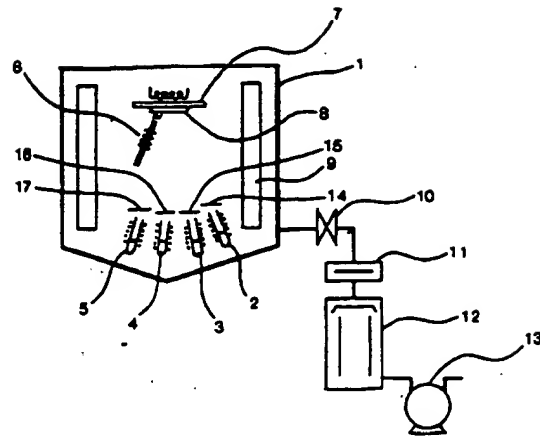
【図10】 c軸Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N/n-Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N/p-Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N/p-Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N (x ≤ y) からなる発光素子構造を示した図である。

【符号の説明】

- 1 真空容器
- 2 蒸発用ルツボ
- 3 蒸発用ルツボ
- 4 蒸発用ルツボ
- 5 蒸発用ルツボ
- 6 ガスセル
- 7 基板加熱ホルダー
- 8 基板
- 9 クライオパネル

- 10 バルブ  
11 コールドトラップ  
12 油拡散ポンプ  
13 油回転ポンプ  
14 シャッター  
15 シャッター  
16 シャッター  
17 シャッター  
18 サファイアR面基板  
19 c軸配向Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N層

【図1】



- 20 単結晶n-Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N層  
21 単結晶i-Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N層  
22 Al電極  
23 単結晶n-Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N層  
24 単結晶p-Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N層  
25 単結晶p-GaN層  
26 c軸配向Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N層  
27 単結晶p-Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N層 (x ≥ y)  
28 単結晶p-Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N層 (x < y)

10

【図2】

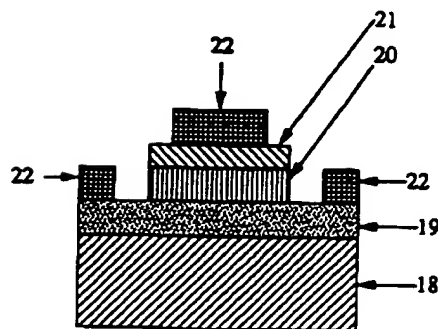


電子線入射方向: G &lt; N &lt; C 軸方向

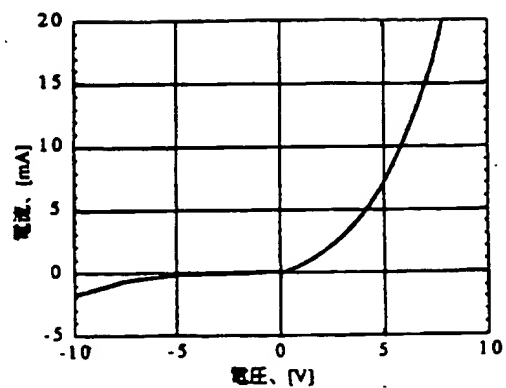


電子線入射方向: G &lt; N &lt; A 軸方向

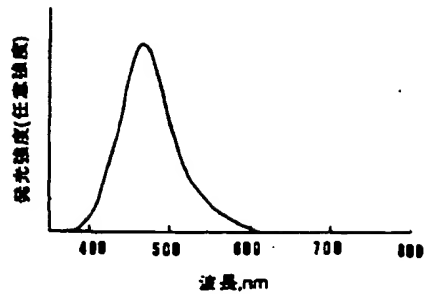
【図3】



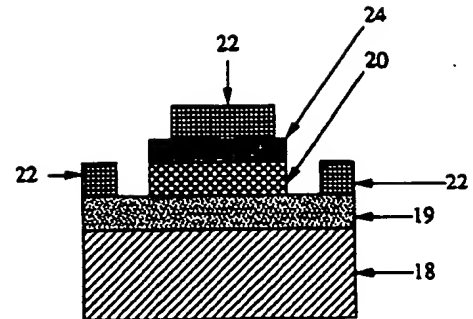
【図4】



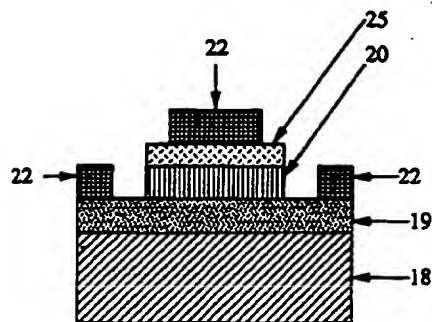
【図5】



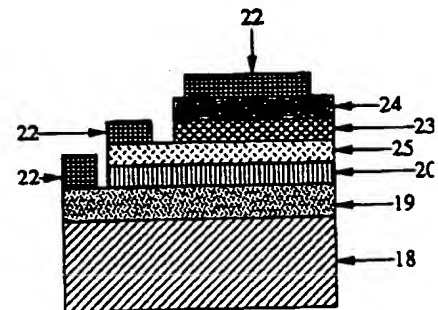
【図6】



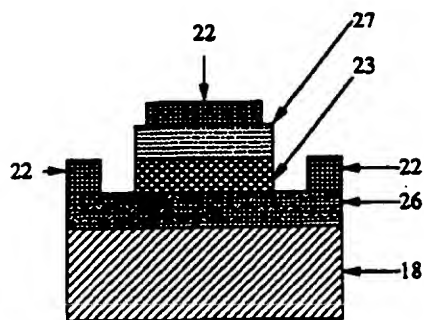
【図7】



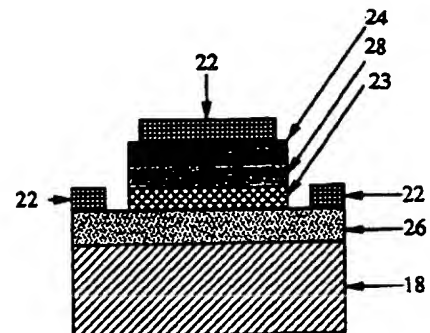
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 宮田 邦男  
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業  
株式会社内

R011573